

DOCUMENTS 2:

ALKALI METAL GENERATOR

Japanese Published Examined Patent Application No. S-47-21951

Published on: June 20, 1972

Application No. S-43-82303

Filed on: November 12, 1968

Inventor: Haruo Takashio

Applicant: Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

Patent Attorney: Kazuo Inoue

Brief description of the drawings

Fig. 1 is a partial cutaway perspective view describing the present invention. Fig. 2 and Fig. 3 are curve diagrams regarding alkali metal vapor generations by comparing a conventional product with the alkali metal generator in Fig. 1. Fig. 4a, Fig. 4b and Fig. 4c are, respectively, a curve diagram showing the reproducibility and weight ratio of the filled reducing agent to all filled materials (Fig. 1) respectively in the vertical axis and the horizontal axis. Table 1 is a list comparing characteristics of various materials shown in Fig. 1.

Detailed description of the invention

The present invention relates to alkali metal generators favorably used on photoelectric surfaces of image pick-up tubes, photoelectric tubes and others.

Conventional alkali metal generating agents used in preparing photoelectric surfaces have been made by adding a single or a plurality of reducing agents to a single or a plurality of alkali metal salts to obtain a mixture, which is then appropriately pulverized. A single or a plurality of alkali metal salts are used depending on the type of the photoelectric surface concerned, including chromate, bichromate, tungstate or molybdate combined with sodium,

potassium, cesium, lithium or rubidium. Silicon, zirconium, aluminum and boron are major known reducing agents used for this purpose.

In preparing the photoelectric surface, a mixture in which a reducing agent and an alkali metal salt are formulated to give a weight ratio of 2 to 1 is filled into an electrically conductive metal container at a specified quantity to give an alkali metal generator, which is placed at a specified position of a tube where a photoelectric surface is formed. Then, at an appropriate time in the course of preparing the photoelectric surface, the metal container is heated through electrical conduction or high frequency induction heating, by which the alkali metal salt is allowed to react with the reducing agent to isolate an alkali metal. The thus-prepared alkali metal is able to move easily to a previously arranged photoelectric matrix surface, for example, an antimony film surface, by keeping at least a part of the outer periphery of the tube at an appropriate temperature, thus resulting in formation of a photoelectric surface through predetermined processes.

The metal container is fabricated by making a thin conductive plate into a spiral shape to give a hollow body, giving spot welding to a polymerization end in the longitudinal direction of the hollow body to flatly crush the opening of the body. A space between the welded spots is used for isolating an alkali metal generated by the chemical reaction. It is necessary to operate the alkali metal generator at temperatures close to those causing an exothermic reaction and a great amount of gas generation or either of them in order to obtain a substantial quantity of alkali metals.

For the purpose of preventing exothermic phenomena, tungsten has been added as a buffering agent, in addition to the silicon, aluminum or zirconium, or zirconium and others having a getter effect have been used as a reducing agent to prevent gas generation, or boron has been mixed together with a reducing agent and a buffering agent to lower the temperature.

These phenomena will be discussed in greater detail.

As mentioned above, an alkali metal salt combined with silicon, aluminum or zirconium to give an exothermic reaction, which is more severe particularly in reaction with silicon. Fig. 2 and Fig. 3 show a state of generation, in which a quantity of alkali metal generation is represented by the vertical axis and temperatures by the horizontal axis. It is apparent that all reactions take place very abruptly except for a combination of cesium chromate with zirconium. As a matter of course, these materials are mixed at a specified quantity in determination of the reaction. Except when zirconium and potassium chromate are added, it is impossible to control the reaction rate by adding tungsten powder as a buffering agent in an attempt to control such abrupt reactions. In preparing a photoelectric surface, it is quite an important factor to control reactions which cause isolation of alkali metals. More particularly, in the case of a multi-alkali photoelectric surface, it is necessary to provide a specified composition excellent in photoelectric conductivity when an alkali metal is allowed to deposit on an antimony film surface. However, it is extremely difficult to control this procedure when the reaction is intense. Further, since deposition of cesium on a target, a secondary electron intensifier electrode and others may affect a shelf life or an image quality of the tube irrespective of the quantity thereof, controlling the reaction is critically important in attaining the objective.

Further, as explained above, it is relatively easy to control the reaction in a mixture of zirconium with an alkali metal salt. However, since the mixture may explode, in a case where these dry substances are mixed, relatively coarse substances should be mixed slowly to prevent the possibility explosion, which may not provide a uniform mixture. Further, as coarse powders are used, the surface area of zirconium contributing to the reaction is made smaller, thus making it necessary to substantially increase a quantity of the mixture in order to generate the alkali metal at a specified quantity. Risk of explosion will be avoided when they are mixed as wet

substances, however, alkali metal salt is dissolved resulting in making the mixture unacceptable, or use of alcohol may change alkali metal salt due to minute moisture content contained in the alcohol and aggregation upon drying may affect the uniformity of the mixture.

In the alkali metal generator, a preliminary heating step for reducing the previously described gas generation is provided. As shown in Table 1, any combination of the silicon or zirconium with the alkali metal salt will allow the generation to vary depending on the conditions thereof.

Japanese Published Examined Patent Application No. S43-18642 proposed an alkali metal generator, with the purpose of increasing a quantity of an alkali metal generated from the alkali metal generator at low temperatures in a controlled manner. This described specific means for adding boron at a limited quantity to an alkali metal, reducing agent or tungsten powder. Since tungsten powder is a buffering agent, it may be difficult to control the reaction occurring inside the alkali metal generator if no buffering agent is used.

Table 1 shows characteristics of the alkali metal generating agent where silicon and zirconium are used as a reducing agent. These agents do not, however, meet all the requirements. As explained previously, aluminum is also contained. Aluminum will generate an extremely large quantity of gas by an ordinary method, but scale-like aluminum will substantially reduce the gas generation. In any case, the use of aluminum must provide separately special steps. It has been confirmed that characteristics of aluminum other than the above-description are similar to those of silicon and zirconium.

Alkali metal generators in which a conventional reducing agent is used do not meet several requirements such as ease in controlling the reaction and that temperatures lower than those at which an exothermic reaction, a large quantity of gas generation or either of these must be maintained in order to obtain a substantial quantity of an alkali metal. Thus, these

alkali metal generators are in reality used at the sacrifice of any of their characteristics, partially contributing to deteriorated qualities in image pick-up tubes or photoelectric tubes or reduction in the generation yield.

The present invention is to provide an alkali metal generator in which niobium is used as a reducing agent to remove the above-mentioned disadvantages.

The alkali metal generator is made by mixing niobium powder with alkali metal salt powder to give a mixture, which is filled into a conductive metal container having a plural number of minute spaces as described above. In this instance, it has been found that a great effect is obtained in admixture of niobium with the mixture in a weight ratio from 1: 0.3 to 1: 10. More particularly, niobium will not provide an expected effect at a ratio of 1: 0.3 due to a smaller quantity, whereas it may cause an intense exothermic reaction in the ratio of 1:10 or higher when the mixture is added to the alkali metal salts and heated. When potassium chromate is used as an alkali metal salt in the mixture, a preferable weight ratio of potassium chromate to niobium is 1: 0.1 to 1: 8, and a particularly preferable weight ratio is 1: 0.3 to 1: 4. This is because a photoelectric tube in which these mixtures are used shows a yield of about 90 to 100% when the niobium is contained at a weight ratio of potassium chromate to niobium from 1:0.1 to 1:8 and it shows a yield of about 100% particularly at a ratio of 1:0.3 to 1:4. Similarly, it has been demonstrated that, regarding the mixture of cesium chromate with niobium (ratio from 1:08 to 1:10), preferable is a ratio from 1:05 to 1:3, whereas in the mixture of sodium chromate with niobium, preferable is a ratio from 1:01 to 1:10.

Fig. 4a, Fig. 4b and Fig. 4c show the above states. As shown in Table 1, the alkali metal generator of the present invention is capable of isolating alkali metals by about 100°C lower temperatures and generating gas at a smaller quantity than conventional alkali metal generators, thus making it possible to provide easy control of the reaction without using a buffering agent. The reaction can be controlled more easily

in the alkali metal generator because generation of the alkali metals is not affected by conditions of a preliminary heating step carried out prior to the above-mentioned procedure.

These effects can be estimated by the fact that the alkali metal generator provides a photoelectric surface with about 70% than improvement in greater photoelectric sensitivity, as compared with that is produced by use of a conventional alkali metal generator.

The mixture has a bulk density of  $2.4\text{g/cm}^3$ , which is about 2 times greater than that of a mixture of silicon with zirconium, thus making it possible to make the conductive metal container smaller. Greatly reduced gas generation is extremely advantageous in preparing the photoelectric surface, in conjunction with a smaller size of the container and lower temperatures at which alkali metals are generated. It should be also noted that the yield of isolated alkali metals has improved to a great extent. The reason for such improvement is not yet confirmed. However, it is estimated that the isolation is less frequently prevented by an intermediate which is considered to form through the reaction of niobium with the alkali metal salt.

As explained above, the alkali metal generator of the present invention has substantially overcome all conventional disadvantages, although no buffering agent is used, thus making it possible not only to improve the image quality of image pick-up tubes and photoelectric tubes and extend their shelf life but also to improve the yield of these tubes.

Next, embodiments of the present invention will be described.

#### Embodiment 1

A description is given about a head-on type photoelectric tube (Photomultiplier\*\*\*1) having an antimony/cesium photoelectric surface. Highly purified cesium chromate powder and potassium chromate powder are respectively mixed with niobium powder to give their mixtures, which are filled separately into a container. In the mixtures (70mg), the

composition ratio of a reducing agent to alkali metal salt is 2:1 as explained above.

The container is fabricated by making a relatively thin-walled conductive metal plate into a cross-sectioned spiral shape, and giving a spot welding to a polymerization end in the longitudinal direction to obtain a hollow body. An axis of the body is curved at such a curvature as to fit along the circumference of the phase plate to be described later, one end of the body is flatly crushed to fill the mixture of 70mg therein and the other end of the body is also flatly crushed to give the alkali metal generator. A conducting wire is fixed to the both ends so that electricity is turned on outside of the photoelectric tube. Spaces between the welded spots can be used as vapor-generating pores

Cesium and potassium generators are installed in the vicinity of the phase plate constituting one end surface of the outer periphery outside of the photoelectric tube. A system is hermetically sealed at one end of the outer periphery of the photoelectric tube opposed to the other end of the outer periphery, or the phase plate, and the conducting wires of the generator and antimony vapor source are connected with the wire implanted therein. Space of the generator and the antimony vapor source are allowed to face the phase plate and be positioned at similar intervals to each other. The secondary electron electrode and anode are positioned in a conventionally known manner at a place relatively close to the generator and the vapor source.

In preparing the photoelectric surface, air inside the outer periphery is, first, sufficiently discharged and then the antimony vapor source is heated at temperatures from 520°C to 570°C, so that antimony film at an appropriate thickness can be coated on the phase plate.

Thereafter, the alkali metal generator is preliminary heated. In this instance, the temperature is kept at about 600°C for 5 minutes and further heated up to 900°C, and potassium is isolated from other generator under the same conditions to

allow the potassium to deposit on the antimony film for completing an antimony/ cesium photoelectric surface.

The photoelectric surface is quite excellent in photoelectric sensitivity, namely,  $100\mu\text{A/Lm}$ , from which an ease in controlling the reaction is derived. More particularly, the photoelectric sensitivity is determined during production of the photoelectric surface, which can easily control the generation of alkali metals isolated from the generator, thus providing a photoelectric surface excellent in photoelectric conductivity. As shown in Fig. 2 and Fig. 3, the alkali metal generator in which niobium is contained as a reducing agent shows an approximately linear increase in the generation of the isolated alkali metals and a greater gradient, providing an ease in controlling the reaction.

#### Embodiment 2

Next, an explanation will be made about an application of the alkali metal generator to an x-ray fluorescent intensifier tube having a multi-alkali photoelectric surface. Highly purified cesium chromate, sodium chromate and potassium chromate powders are respectively mixed with niobium powder to give their mixtures, which are individually filled into a container. In this instance, sodium chromate, potassium chromate and cesium chromate are filled at respective quantities of 250mg, 200mg and 250mg into a container described in Embodiment 1 to give alkali metal generators. A plurality of generators connected by each type are accommodated in an empty chamber connected to the outer periphery of the intensifier tube through fine tubes in an approximately linear fashion. In contrast, as is well known, the x-ray fluorescent intensifier tube is provided with a fluorescent surface at an end of a outer periphery, and an insulating plate is provided at an opposing site slightly apart from the end of the outer periphery to form a photoelectric surface. In forming the surface, prior to isolation of an alkali metal from the generator, a preliminary heating is given at  $350^{\circ}\text{C}$  for 5 to 10 minutes, then another heating is given to increase the



temperature up to 900°C to isolate the alkali metal, thereby completing a multi-photoelectric surface (multi-alkali photoelectric surface). Although not described in Table 1, it has been confirmed that the photoelectric surface has an excellent photoelectric sensitivity of 100 $\mu$ A/Lm, which may support an extreme ease in controlling the reaction in individual generator. These generator are also quite excellent in other characteristics as shown in Table 1.

As explained above, the alkali metal generator of the present invention is a novel and extremely useful product, which is able to solve almost all the disadvantages of conventional counterparts even if no buffering agent is added.

What is Claimed is:

1. An alkali metal generator wherein a mixture of alkali metal salts with niobium is filled into an electrically conductive metal container.

2. An alkali metal generator wherein potassium chromate and niobium are mixed at a weight ratio of 1:0.4 to 1: 8 in an electrically conductive metal container.

3. An alkali metal generator wherein sodium chromate and niobium are mixed at a weight ratio of 1:0.1 to 1: 10 in an electrically conductive metal container.

Fig. 1

Fig. 2

Cs generation (mg)

Temperature (°C)

Fig. 3

K generation

Temperature (°C)

Fig. 4(a)

Reproducibility (conforming products/number of experiments x  
100) %

Weight ratio of Nb/K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

⑩特許公報

④公告 昭和47年(1972)6月20日

発明の数 3

(全8頁)

BEST AVAILABLE COPY

1

⑤アルカリ金属発生器

①特 願 昭43-82303  
②出 願 昭43(1968)11月12日  
③発 明 者 高塩治男  
川崎市堀川町72東京芝浦電気株  
式会社堀川町工場内  
同 入坂頼勝  
同所  
⑦出 願 人 東京芝浦電気株式会社  
川崎市堀川町72  
代 理 人 弁理士 井上一男

図面の簡単な説明

第1図は本発明を示した一部截欠斜視図、第2  
図及び第3図は従来品と第1図をアルカリ金属蒸  
気発生量について比較した曲線図、第4図a、b、  
cは縦軸に再現性横軸に第1図に充填された還元  
剤の全充填量に対する重量比率を示した曲線図、  
第1表は第1図の種々の特性について比較した表  
である。

発明の詳細な説明

本発明は撮像管、光電管等に適用する光電面に  
好適するアルカリ金属発生器に関する。

従来光電面の作成に使用されるアルカリ金属発  
生剤は単一又は複数種のアルカリ金属塩に還元剤  
の単一又は複数種を添加してこの混合物を適当に  
粉碎して作られていた。前記アルカリ金属塩は光  
電面の種類によつて単一又は複数種が使用される  
ものでその種類としてはナトリウム、カリウム、  
セシウム、リチウム及びルビジウムのクロム酸塩、  
重クロム酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸  
塩が知られており還元剤としては主に珪素、ジル  
コニウム、アルミニウム及び硼素等が知られてい  
る。

前記光電面を作成するに際しては重量比で還元  
剤2に対してアルカリ金属塩1となるように調整

2

した混合物の所定量を導電性金属容器内に充填し  
てアルカリ金属発生器を作りこれを光電面を作成  
すべき管球の所定位置に配置する。次いで光電面  
製作工程の必要な時間に前記金属容器を通電又は  
5 高周波誘導加熱方式によつて加熱して前記アルカ  
リ金属塩と還元剤間に化学反応を起させアルカリ  
金属を遊離させる。このアルカリ金属は前記管球  
外囲器の少くとも一部を適当な温度に保持させる  
ことによつて予め用意した光電面基体面例えばア  
10 ンチモン薄膜表面に容易に移動させることが出来  
更に所定の工程を経て光電面が作成される。

前記金属容器は薄い導電性板を渦巻状に捲回し  
て中空体を作成しその長手方向に沿つた重合部端  
部を点溶接し又中空体の開口部を圧潰して製造す  
る。前記溶接点間の空隙は前記化学反応によつて  
15 発生するアルカリ金属を遊離させるようにする。  
前記アルカリ金属発生器より相当の量のアルカリ  
金属を得るには発熱反応及び多量の気体発生又は  
その一方が起る温度に近い温度で動作させなけれ  
20 ばならない。

この為発熱現象を防止する目的で前記珪素、ア  
ルミニウム及びジルコニウムとアルカリ金属塩に  
更に緩衝剤としてタングステンを添加したり、又  
気体発生を防止する為にゲッター作用のあるジル  
25 コニウム等を還元剤として適用したり又前述の温  
度を低下する為に硼素を還元剤緩衝剤と共に混入  
したりして来た。

此等の現象について更に考察を加えてみる。

前述のように珪素、アルミニウム及びジルコ  
ニウムとアルカリ金属塩の反応は発熱反応であり特  
30 に珪素に於いてはその発熱の度合いが烈しい。第2  
図及び第3図は縦軸にアルカリ金属発生量横軸に  
温度を採つてその発生状態を示したものであるが  
クロム酸セシウムとジルコニウムの組合せを除い  
35 て何れも反応が極めて急激に発生しているのが明  
らかである。この測定に際して前記混合物量を一  
定としたのは勿論である。この反応の急激さを抑

3

制しようとしてタングステン粉末を緩衝剤として添加してもジルコニウムとクロム酸カリウムを除いてはその反応速度を押えることは出来ない。一方光電面にあつてはアルカリ金属の遊離をもたらす反応の制御は極めて大きな要素である。即ちマルチアルカリ光電面ではアルカリ金属をアンチモン薄膜上に沈積する時光電感度のよい所定組成になるようにしなければならないが反応が激烈であればこの調節が極めて難しい。又セシウムはターゲット及び2次電子増倍電極等に沈積するとその多寡により管球の寿命及び画質に影響を与えるので同様に反応の制御し易さは大きな要素となる。

更にジルコニウムとアルカリ金属塩の組合せは前述のように可成り制御し易いものであるが爆発の危険があるので乾式で混合する場合は危険防止上比較的粗粉を使用してゆつくりと混合すると或程度危険を防止出来るが混合が均一に出来ない。又粗粉を用いるので反応に寄与するジルコニウムの表面積が小さくなるので一定重量のアルカリ金属を発生させるには比較的前記混合物量を多くする必要が生じる。湿式で混合すると爆発の危険を防止出来るがアルカリ金属塩が溶解して不可であり、アルコールを使用してもそれに含有する僅かな水分がアルカリ金属塩を変化させると共に乾燥時におこる凝集が前記混合物の均一性を悪化させる。

前記アルカリ金属発生器は前述のガス放出量を少なくするために予備加熱工程が実施されるが表1に示したように前述の珪素、ジルコニウムとアルカリ金属塩の組合せは何れもその条件によつて発生状態が変化する。

特公昭43-18642号公報にはアルカリ金属発生器から制御された低温度で発生するアルカリ金属量を増加することを目的としたアルカリ金属発生器が提案されている。その具体的手段はアルカリ金属塩、還元剤、タングステン粉末に限定した量の珪素を添加することにある。併し緩衝剤であるタングステン粉末を混合している以上このアルカリ金属発生器内に起る反応は緩衝剤なしでは制御し難いものと考えられる。

表1には珪素及びジルコニウムを還元剤としたアルカリ金属発生剤の特性を示したがすべての条件を満足するものはない。この外にアルミニウムが存在しているのは前述の通りであるがこれは

4

通常の方法では極めてガス放出量が多く鱗片状アルミニウムを使用すれば可成りガス放出量が少くなる。何れにしてもこのアルミニウムを使用する時は特別の工程を別に実施しなければならない。この外の特性は珪素及びジルコニウムの特性と近似しているのが確認されている。

このように従来の還元剤を適用したアルカリ金属発生器は反応が制御し易い点と、相当の量のアルカリ金属を得るには発熱反応及び多量の気体発生又はその一方が起る温度より低い温度にする点等の要求をすべて満足していない。従つて何れかの特性を犠牲にして使用されているのが現状であつて撮像管、光電管の特性低下又は生産歩留り低下の一要因をなしているものである。

本発明はニオブウムを還元剤として適用することによつて上記欠点を除去したアルカリ金属発生器を提供するものである。

アルカリ金属塩粉末にニオブウム粉末を混ぜて作られた混合物を前述のように微少な空隙を複数個有する導電性金属容器内に充填して作成される。この時前記ニオブウムは前記混合物中重量比で1:0.3乃至10を含有させた時、極めて有効であることが判明している。即ち0.3ではその量が少いために効果が発揮出来ず又10を超える量を前記アルカリ金属塩に添加すると前記混合物の加熱時に劇しい発熱反応を起すことがある。前記混合物中アルカリ金属塩としてクロム酸カリウムを適用した時はニオブウムとの重量比が1:(0.1~8)が良く特に1:(0.3~4)が好適である。と言うのはこれらの混合物を使用した光電管では前記ニオブウムが0.1~8重量部含有した時光電管の歩留りがほぼ90~100%となり特に0.3~4重量部では、ほぼ100%となる。同様の理由でクロム酸セシウムとニオブウムよりなる混合物では1:(0.3~10)この中特に1:(0.5~3)が好適し又クロム酸ナトリウムとニオブウムでは1:(0.1~10)が良好であることが判明している。

この状態を第4図a, b, cに示した。このアルカリ金属発生器は第1表に示したように従来のものに比べて約100℃低温度でアルカリ金属を遊離しており更にガス放出量も少く、更に又緩衝剤を使用しなくても反応の制御が容易に可能となつた。この工程に先立つて行われる予備加熱工程

5

の条件によつてアルカリ金属の発生状態が変化しないので反応の制御は一段と容易になつている。

而もこの証左として考えられる結果は前記アルカリ金属発生器を使用して作成された光電面の光電感度が従来のアルカリ金属発生器を用いたものに比べて約7割向上していることから推定出来る。

前記混合物の嵩比重は $2.4\text{ g/cm}^3$ で従来のものに比べて珪素等の時よりは約2倍ジルコニウムの時よりも大きくなつていたので導電性金属容器の寸法を小型に出来る。又これと前述のアルカリ金属発生温度が従来より低くなつた点とも合わせガス放出量が極めて少量になつているのも光電面作成には極めて有利な点である。更に又遊離アルカリ金属の収率が大幅に向上したのも特筆されなければならない。この理由は定かではないがニオビウムと前記アルカリ金属塩の反応によつて形成されると考えられる中間生成物はアルカリ金属の遊離を妨げる機会が少いものと推定される。

このように本発明になるアルカリ金属発生器は緩衝剤を使用する必要がないにも拘らず従来欠点とされていたものを殆んど克服したものでこれにより撮像管、光電管等の画質の改善、寿命の助長並びにこれら管球歩留りの向上をもたらしたものである。

次いで実施例を示す。

#### 実施例 1

アンチモン-セシウム光電面を有するヘッドオン型の光電管(フोटマル)についてのべる。純度の良いクロム酸セシウム及びクロム酸カリウム粉末の夫々をニオビウム粉末と混ぜて混合物を作りこれを別々の容器に充填する。この混合物重量は70mgで還元剤とアルカリ金属塩の組成比は前述のように2:1である。

前記容器は比較的肉薄の導電性金属板を横断面渦巻状になるように丸め、更にその長手方向に沿つた重合部端部を点溶接して中空体を作成する。この中空体の軸は後述するフェースプレートの外周に沿うような曲率をもつて彎曲させ中空体の一端を圧潰してから前記混合物70mgを充填し更に他端を圧潰してアルカリ金属発生器とする。この両端部に導線を取着して前記光電管外より通電可能とし更に前記溶接点間の空隙は蒸気発生孔としての役目をする。

6

セシウム及びカリウム発生器は前記光電管外周器の一端面を形成するフェースプレートに比較して近接して設置される。又前記光電管の外周器の他端即ち前記フェースプレートに対面する他端面にはステムが気密に封着されここに植設された導入線に前記発生器及びアンチモン蒸発源の導線が連結される。前記発生器の空隙部及びアンチモン蒸発源は共に前記フェースプレートに対面させると共に或程度の距離を保つて設置する。又これらの蒸発器及び蒸発源から比較的近接した位置に2次電子増倍電極及び陽極が従来知られているように配置される。

光電面作成に際しては先ず前記外周器内を充分排気した後アンチモン蒸発源を $520\sim 570^\circ\text{C}$ 程度となして前記フェースプレートにアンチモン薄膜を所望の厚さに被着する。

次いで前記アルカリ金属発生器を予備加熱するがこの時温度は約 $600^\circ\text{C}$ 5分間保持してから更に温度を $900^\circ\text{C}$ に上昇してカリウムを更に他の発生器からセシウムを同一条件で遊離させて前記アンチモン薄膜上にこれを沈積してアンチモン-セシウム光電面を完成した。

この光電面の光電感度は $100\mu\text{A/cm}$ であり極めて秀れておりこれは反応の制御し易さも由來してと思われる。即ち光電面は光電感度を測定しながら作成していくが前記発生器から遊離するアルカリ金属の発生状況が制御し易いので極めて秀れた光電感度を有する光電面が出来たのであろう。第2図及び第3図に示したようにニオビウムを還元剤として含有したアルカリ金属発生器では遊離するアルカリ金属の発生量はほぼ直線的に増加しており更にその勾配も大きくないので制御し易かつた。

#### 実施例 2

次にマルチアルカリ光電面を有するX線蛍光増倍管に適用した場合についてのべる。純度の良いクロム酸セシウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸カリウム粉末夫々をニオビウム粉末と混ぜて混合物を作りこれを別々の容器に充填する。この混合物はクロム酸ナトリウムは250mg、クロム酸カリウムを200mg、クロム酸セシウムは250mgを実施例1に示した容器に充填してアルカリ金属発生器とする。これら発生器は前記増倍管の外周器に細管をもつて接続された空室内に

7

複数個の発生器を種類別にはば直線状に連結して収納する。一方前記X線蛍光増倍管は良く知られているように外囲器の一端面に蛍光面が形成されこれから僅かに離隔して対面した絶縁物板を設置してここに光電面を形成する。この形成に当つては前記発生器よりアルカリ金属を遊離させるに先立つて予備加熱を $350^{\circ}\text{C}$ 5~10分間施与し、次いで $900^{\circ}\text{C}$ に加熱してアルカリ金属を遊離して多重光電面(マルチアルカリ光電面)を完成する。この光電面の特性は表1には示さなかつたが、光電感度 $100\mu\text{A}/\text{cm}$ を有している事が確認されておりこれは各発生器の反応が極めて制御し易い事を裏付けるものであろう。

他の特性については表1に示した通りで極め

8

て秀れたものである。

このように本発明になるアルカリ金属発生器は緩衝剤を混入することなく従来の欠点をほぼ除去した新規なもので極めて有用なものである。

#### 特許請求の範囲

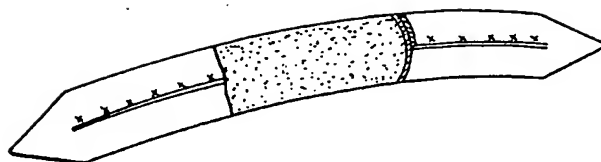
1 導電性金属容器にアルカリ金属塩及びニオブウムを混入したことを特徴としたアルカリ金属発生器。

2 導電性金属容器にクロム酸カリウム及びニオブウムを重量比で1:(0.1~8)で混入した事を特徴とするアルカリ金属発生器。

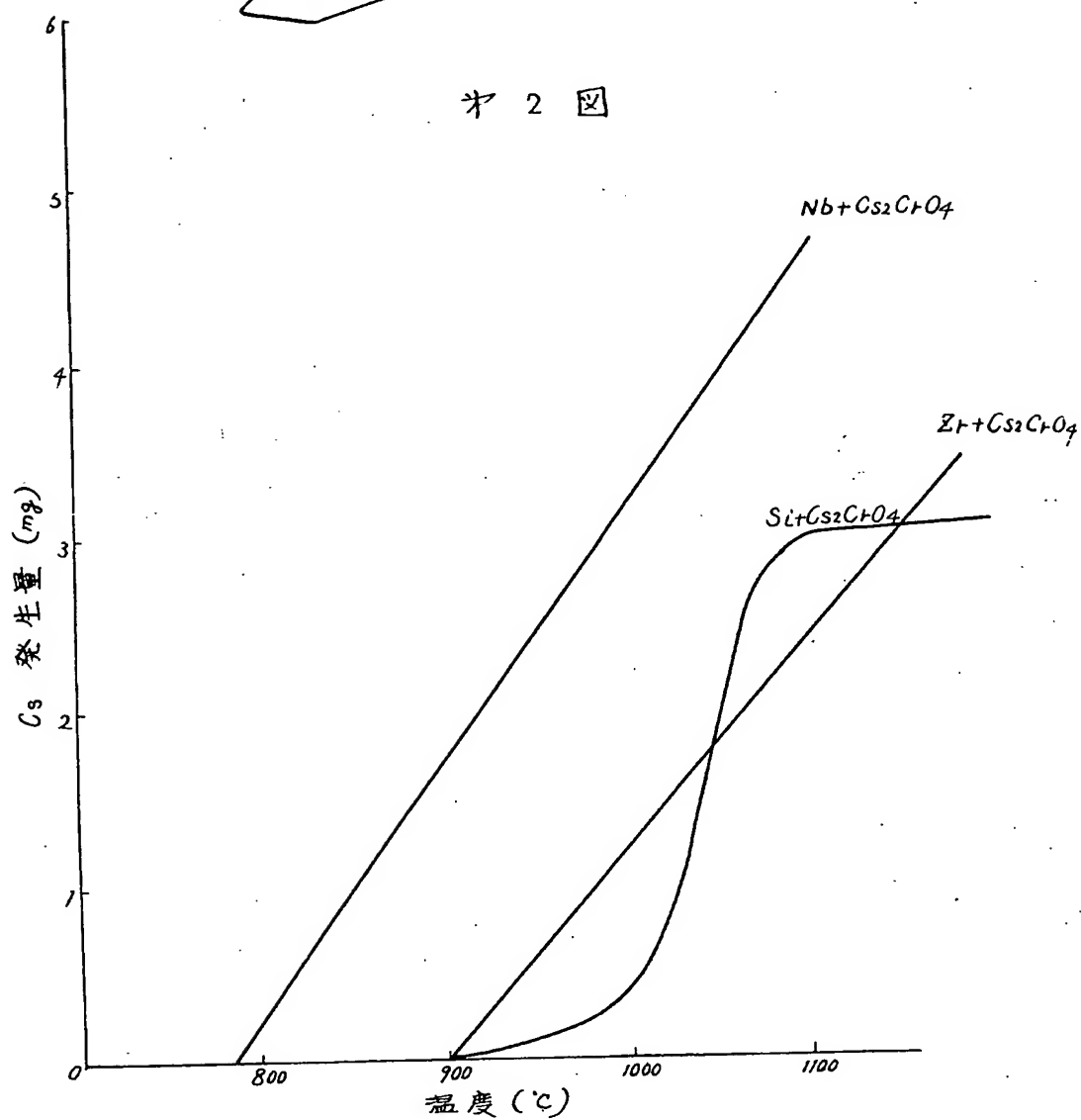
3 導電性金属容器にクロム酸ナトリウム及びニオブウムを重量比で1:(0.1~10)で混入した事を特徴とするアルカリ金属発生器。

BEST AVAILABLE COPY

才 1 図

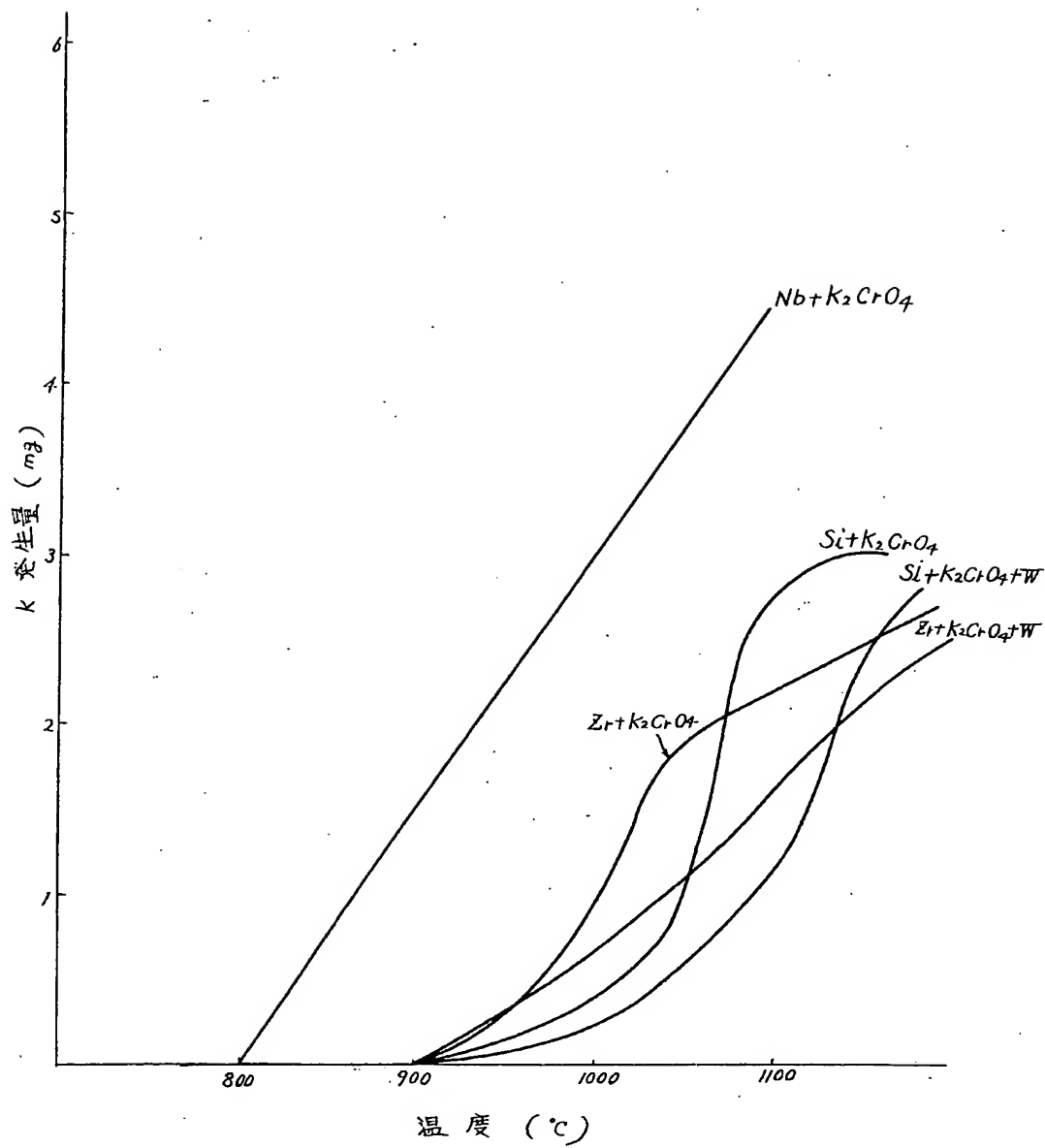


才 2 図

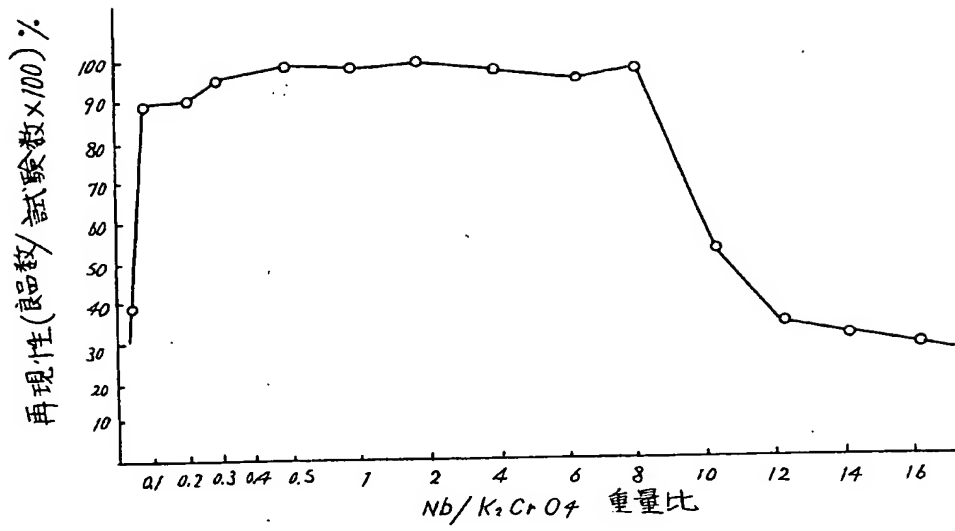




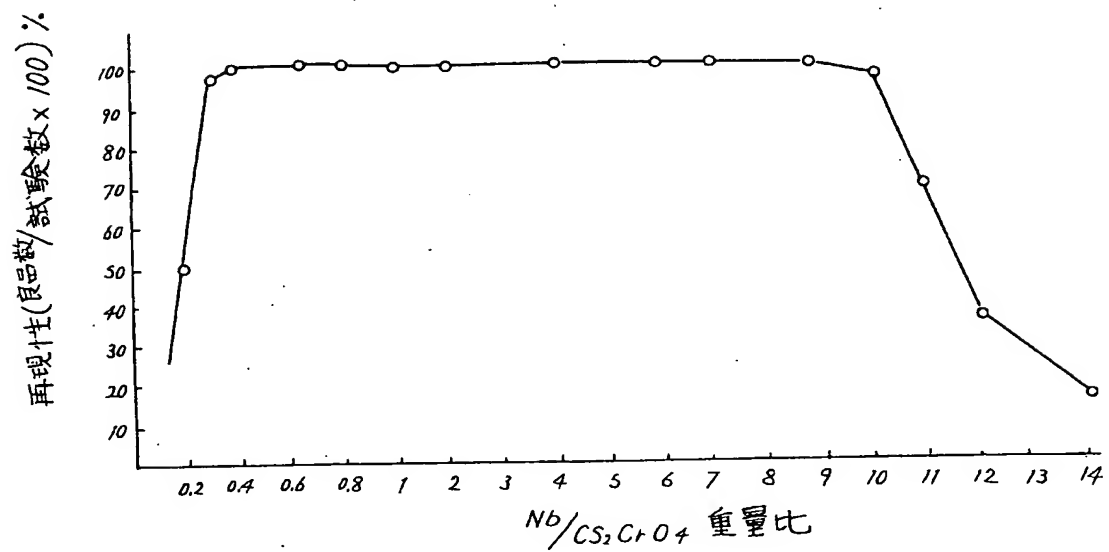
才 3 図



\* 4 図 (a)



\* 4 図 (b)



\* 4 図 (c)

